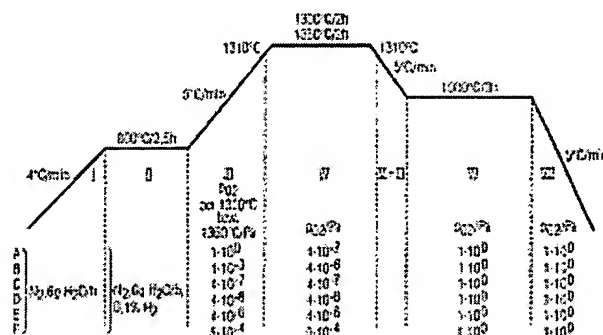


Reduction-stable X7R ceramic composition used for multi-layered capacitors with nickel inner electrodes is based on a core component made of barium titanate and different shell components

Patent number: DE19945014
Publication date: 2001-03-01
Inventor: OTTLINGER MARION [AT]; FELTZ ADALBERT [AT]
Applicant: EPCOS AG [DE]
Classification:
 - international: C04B35/468
 - european: C04B35/468B; H01G4/12B2B
Application number: DE19991045014 19990920
Priority number(s): DE19991045014 19990920

Abstract of DE19945014

Reduction-stable X7R ceramic composition is based on a core component made of barium titanate (BaTiO_3) and different shell components. Reduction-stable X7R ceramic composition based on a core component made of BaTiO_3 and different shell components has the following composition: $((\text{BaTiO}_3)_{0.98}(\text{BaCo}_3)_x(\text{SrCo}_3)_{0.005}(\text{SrO}_{1.5})_y(\text{MgO}, \text{NiO})_{0.005}(\text{MnO})_{0.003})_{0.98}(\text{BaZrO}_3, \text{SrZrO}_3, \text{NdTiO}_3)_{0.02} + 0.5 \text{ wt. \% } ((\text{MgO})_{0.506}(\text{B}_2\text{O}_3)_{0.233}(\text{SiO}_2)_{0.261})$ SE = ytterbium, europium, yttrium, holmium, samarium, dysprosium or neodymium; $x = 0-0.04$; and $y = 0.005-0.02$.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Patentschrift
10 DE 199 45 014 C 1

51 Int. Cl.⁷:
C 04 B 35/468

21 Aktenzeichen: 199 45 014.5-45
22 Anmeldetag: 20. 9. 1999
43 Offenlegungstag: -
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 1. 3. 2001

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
EPCOS AG, 81541 München, DE

74 Vertreter:
Epping, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 80339
München

72 Erfinder:
Ottlinger, Marion, Dr., Deutschlandsberg, AT; Feltz,
Adalbert, Prof. Dr., Deutschlandsberg, AT

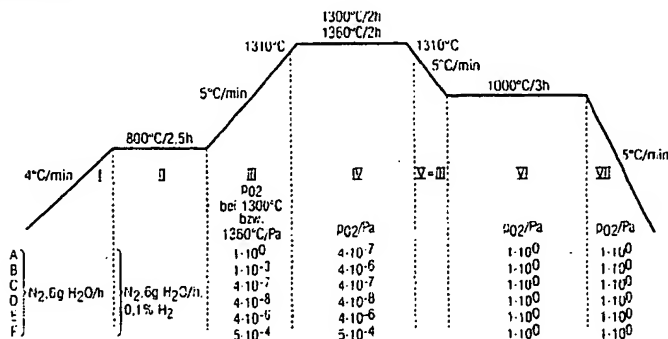
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 42 20 681 C2
US 54 03 797 A1
US 53 97 753 A1
US 53 35 139 A1
EP 08 21 377 A2
EP 08 14 486 A1
EP 06 15 262 A2
EP 06 05 904 A2
EP 05 04 756 A1

Ceramic Bulletin 66 (1987) 1338;
Ferroelectrics 133 (1992) 133;
Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 5954;
Science of Ceramic Interfaces II, J. Novotny (ed.)
1994, Elsevier, S. 613-627;

54 Reduktionsstabile X7R-Keramikmasse und ihre Verwendung

57 Reduktionsstabile X7R-Keramikmasse hoher Dielektrizitätskonstante, insbesondere für Vielschichtkondensatoren mit Nickel-Innenelektroden, sind nach dem Core-Shell-Konzept auf der Basis von BaTiO₃ als Core-Komponente und verschiedenen Shell-Komponenten aufgebaut, sie besitzen eine Zusammensetzung entsprechend der allgemeinen Formel
(BaTiO₃)_{0,98} (BaCO₃)_x (SrCO₃)_{0,005} (SEO 1,5) _y
(MgO,NiO) 0,005 (MnO) 0,003 F 0,98
BaZrO₃, SrZrO₃, NdTiO₃, 5 F 0,02
+ 0,5 Gew.-% (MgO) 0,506 (B₂O₃) 0,233 (SiO₂) 0,261 F
mit SE = Yb, Eu, Y, Ho, Sm, Dy oder Nd und 0,6 x 6 0,04
und 0,005 y 6 0,02.



DE 199 45 014 C 1

DE 199 45 014 C 1

Die Erfindung betrifft reduktionsstabile X7R-Keramikmassen hoher Dielektrizitätskonstante nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

- Derartige X7R-Keramikmassen werden vorzugsweise bei Vielschichtkondensatoren mit Nickel-Innenelektroden eingesetzt und sind für Anwendungen in der Elektronik und Elektrotechnik geeignet. Mit der Verwendung von Nickel anstelle des teuren Palladiums als Material für die Innenelektroden ist ein Kostenvorteil verbunden.

- Stoffliche Basis von X7R-Kondensatorkeramiken bildet im allgemeinen das ferroelektrische Bariumtitanat. Zwecks Verminderung der im Bereich der ferroelektrischen Curietemperatur stark ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante werden die BaTiO_3 -Pulverpartikel als Kernbestandteil "Core" durch den Zusatz von bestimmten Additiven in der Weise modifiziert, daß zumindest partiell um jedes Korn eine Hülle, "Shell", entsteht und so ein inhomogenes Keramikgefüge zustande kommt. Als X7R-Keramik werden Massen bezeichnet, die einen Temperaturkoeffizienten der Kapazität von $\pm 15\%$ im Temperaturbereich von -55°C bis $+125^\circ\text{C}$ besitzen.

- Es sind bereits technische Lösungen bekannt geworden, die die Gemeinsamsinterung einer X7R-Keramikmasse mit Ni-Innenelektroden unter reduzierenden Bedingungen bei 1300 bis 1350°C gestatten. Um die Oxidation des Nickels in der Aufheizphase und während der Sinterung zu unterbinden, muß ein Sauerstoffpartialdruck bis herab zu 10^{-8} Pa, mindestens jedoch von 10^{-2} Pa angewendet werden. Unter derartigen Bedingungen wird BaTiO_3 bereits partiell reduziert, was zwangsläufig zur Herabsetzung des Isolationswiderstandes und damit zu einer unzulässigen Erhöhung der dielektrischen Verluste führt. Daher weisen die für Ni-Innenelektroden geeigneten X7R-Kondensatorkeramiken zur Heraufsetzung der Stabilität gegenüber Reduktion zum Beispiel einen über die Zusammensetzung BaTiO_3 im "Core" hinausgehenden Überschuß an BaO im "Shell"-Bereich auf, der die weiteren Zusätze, die als Akzeptoren wirken, bindet und mit der BaTiO_3 -Unterlage verbindet, so daß die Bildung von beweglichen Ladungsträgern, die den Isolationswiderstand herabsetzen, selbst unter den angegebenen reduzierenden Bedingungen unterbunden wird.

- Von Sakabe [Ceramic Bulletin, 66 (1987) 1338] wurde beschrieben, daß Nickel dann vorteilhafterweise anstelle von Palladium in Vielschichtkondensatoren eingesetzt werden kann, wenn die Stabilität der Keramik gegenüber Reduktion in einer Atmosphäre $p_{\text{O}_2} < 10^{-5}$ Pa durch den Einbau von Ca^{2+} - oder Mg^{2+} -Akzeptoren auf Ti^{4+} -Plätzen in der Kristallstruktur von BaTiO_3 herbeigeführt wird, indem man der Keramikmasse einen Überschuß von BaCO_3 mit der Shell-Komponente zuführt, die außerdem CaCO_3 und/oder MgO sowie weitere Zusätze enthält. Nach der Druckschrift DE 42 20 681 C2 enthält die Shell-Komponente außer MgO auch MnO sowie vor allem ein Oxid der Seltenen Erdmetalle SE_2O_3 ($\text{SE} = \text{Dy, Ho, Er oder Tb}$) und wahlweise auch bis zu 2,5 Gew.-% einer Glasfritte, z. B. bestehend aus einem $\text{BaO-SrO-Li}_2\text{O-SiO}_2$ -Glas.

In der Druckschrift EP 0 605 904 A2 wird eine Keramikmasse auf der Basis von BaTiO_3 beschrieben, die zusätzlich Kobalt enthält. Dieser Keramikmasse ist ein Glassystem unter Beteiligung von Lithium zugesetzt.

- In der Druckschrift US 5 397 753 A1 wird außerdem die Zugabe von bis zu 3 mol% BaZrO_3 zur Shell-Komponente vorgeschlagen, um stabile X7R-Vielschichtkondensatoren mit Ni-Innenelektroden herstellen zu können. Angaben über den für die Beurteilung der Funktionssicherheit wesentlichen Lebensdauerest HALT (Highly Accelerated Life Test) werden von Y. Sakabe, Y. Hamayri und T. Nishiyama [Ferroelectrics, 133 (1992) 133] für derartige Vielschichtkondensatoren mitgeteilt.

- Ebenfalls auf BaTiO_3 im "Core" und einer komplexen Zusammensetzung im "Shell"-Bereich basiert die in der Druckschrift EP 0 504 756 A1 begründete Vorgehensweise. Hier werden neben BaCO_3 1 bis 3 mol% MgO , ZnO , TiO_2 und SE_2O_3 ($\text{SE} = \text{Ho, Ir, Yb, Dy oder Y}$) dem BaTiO_3 -Pulver zugemischt und durch Kalzination bei 1000°C der einhüllende "Shell"-Bereich in einem ersten Schritt ausgebildet. Erst nach dem Zumischen von CaZrO_3 bzw. BaZrO_3 und der Fritte eines Silicat- bzw. Borosilicatglases erfolgt die endgültige Formierung der "Shell"-Struktur im Prozeß der Sinterverdrichtung der Vielschichtkondensatoren. Neben seiner Akzeptorfunktion wirkt MgO in dem an BaTiO_3 unmittelbar angrenzenden unteren "Shell"-Bereich hemmend auf das Eindiffundieren der SE^{3+} -Kationen, die das unkontrollierte Kornwachstum fördern [H. Kishi, Y. Okino, M. Honda, Y. Iguchi, M. Imada, Y. Takahashi, H. Ohsato, T. Okuda: Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 5954]. Im HALT-Test (0,1 μF Kondensatoren 0805 mit 12 μm dielektrischer Dicke bei 350 V und 165°C) wurde bei 50% der Teile einer typischen Charge eine Lebensdauer von 1500 Minuten festgestellt [H. Kishi, N. Yamaoka, Science of Ceramic Interfaces II, J. Novotny (Editor) 1994 Elsevier, Seiten 613 bis 616].

- Eine prozeßtechnisch vereinfachte Vorgehensweise wird in den Druckschriften US 5 403 797 A1 und 5 335 139 A1 sowie EP 0 615 262 A3 angegeben. BaTiO_3 -Pulver einer bestimmten Dispersität wird mit variablen Anteilen der "Shell"-Komponenten $[(\text{MgCO}_3)_x(\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_5)_y]$, MnCO_3 , V_2O_5 und Y_2O_3 sowie mit ca. 5 Gew.-% einer Mischung aus BaCO_3 , CaCO_3 und SiO_2 bzw. einer $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{SiO}_3$ -Glasfritte BCG (mit z. B. $x = 0,5$) versetzt und unmittelbar, das heißt ohne den Zwischenschritt einer Kalzination mit anschließender Mahlung, zu einem Schlicker aufbereitet, aus dem Folien für Vielschichtkondensatoren gezogen werden. Der an derartigen Vielschichtkondensatoren mit Ni-Innenelektroden vorgenommene Zuverlässigkeitstest HALT (bei 180°C unter einer Spannung von 10 V/ μm) ergab für die Zeit bis zum Unterschreiten des Isolationswiderstandes $R_{\text{IS}} < 2 \cdot 10^5 \Omega$ Werte von bis zu 2000 Minuten.

- Aus der Druckschrift EP 0 814 486 A1 ist ein Masskonzept bekannt, das den BaO-Überschuß vermeidet. Zum Aufbau der einhüllenden "Shell"-Struktur gelangen neben etwa 1 mol% SE_2O_3 ($\text{SE} = \text{Tb, Dy, Ho, Er oder Yb}$) bis zu 4 mol% einer Mischung von Manganoxid und Nickeloxid sowie bis zu 5 mol% MgO und ein Zusatz von mehreren Molprozent SiO_2 zur Anwendung. Die Beurteilung der Zuverlässigkeit im HALT-Test bei 150°C und 100 V führt bei der Ermittlung der Zeitdauer, bis der Fall $R_{\text{IS}} < 10^6 \Omega$ eingetreten ist, unter diesen milden Bedingungen zu vergleichsweise hohen Werten. Eine Möglichkeit des Vergleichs mit den weiter oben angegebenen Zuverlässigkeitsdaten, die unter härteren Bedingungen erhalten wurden, ist praktisch nicht möglich, da die Mechanismen der Widerstandsdegradation temperatur- und spannungsabhängig sein können.

In der Druckschrift EP 0 821 377 A2 wird eine Serie verschiedener Silicat- und Borosilicatgläser als Bestandteil der "Shell"-Bereiche aufgeführt und in diesem Zusammenhang auf die Bedeutung Manganoxid enthaltender Phasen und/oder von Silicatphasen in der Nähe der Ni-Innenelektroden verwiesen, da diese der Erhöhung der Alterungsstabilität und

Zuverlässigkeit von Vielschichtkondensatoren mit Ni-Innenelektroden förderlich sind.

Davon ausgehend sind in der älteren, nicht veröffentlichten Druckschrift DE 199 18 091 A1 reduktionsstabile X7R-Kondensatormassen beschrieben worden, die bei der Sinterverdichtung in Vielschichtkondensatoren mit Ni-Innenelektroden ein inhomogenes Gefüge ergeben, das eine hohe Zuverlässigkeit im HALT-Test aufweist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine geeignete X7R-Kondensator-Keramikmasse anzugeben, die bei Vielschichtkondensatoren mit Ni-Innenelektroden zu einer vergleichsweise hohen Dielektrizitätskonstante bei zugleich hoher Zuverlässigkeit führt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einer reduktionsstabilen X7R-Keramikmasse gelöst, die die Merkmale des Patentanspruchs 1 besitzt.

Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angeführt.

Der Vorteil der Erfindung besteht darin, daß der für X7R-Kondensatorkeramiken typische Phasenaufbau im Shellbereich mit den Zusätzen BaCO_3 , SrCO_3 , einem Oxid der Seltenen Erden Sn_2O_3 , MnO und basischem Magnesiumcarbonat bzw. NiO unter Zugabe weiterer Additive wie BaZrO_3 , SrZrO_3 oder $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ und einer Borosilikat-Glasfritte gleichfalls realisiert werden kann. Als Oxidkomponente der seltenen Erden erweisen sich Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Dy_2O_3 bzw. Ho_2O_3 und ebenso das im Stand der Technik bisher kaum in Betracht gezogene Eu_2O_3 als geeignet.

Die erhöhte Stabilität gegenüber Reduktion bei der Gemeinsamsinterung mit Ni-Innenelektroden wird dabei durch den BaO -Überschuß und die zumindest partielle Wirkung der anderen Additive als Akzeptoren herbeigeführt. Die Sinterverdichtung wird dadurch erreicht, daß man BaTiO_3 als Core-Komponente mit einem Teil der Shell-Komponenten, nämlich MgCO_3 bzw. NiO , SrCO_3 , BaCO_3 , MnCO_3 sowie einem Oxid der seltenen Erden in einem Kalzinationsschritt 1 h bei 980°C zu einem inhomogenen Gefüge verbindet, anschließend eine Feinmahlung vornimmt und dem Schlicker vor der Folienziehung die einer separaten Mahlung unterzogenen Additive $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, SrZrO_3 bzw. BaZrO_3 zusammen mit der Glasfritte hinzufügt.

Die thermische Fixierung der Shell-Bestandteile in einem Kalzinationsschritt bei anschließender geeigneter Mahlung und Dispergierung vermeidet Schwierigkeiten, die sich aus der in den Druckschriften US 5 403 797 A1, US 5 335 139 A1 sowie EP 0 615 262 A2 beschriebenen Vorgehensweise ergeben, wo auf die Kalzination verzichtet wird.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

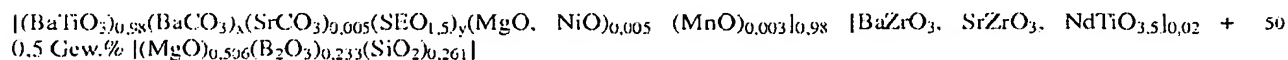
Ausführungsbeispiele

Als Core-Komponente C sind Bariumtitanatpulver geeignet, bezeichnet als C1, die durch Umsetzung einer äquimolaren Mischung aus BaCO_3 und TiO_2 bei 1140°C und 4 h Haltezeit hergestellt werden. Bei geeigneter Morphologie der BaCO_3 - und TiO_2 -Rohstoffe wird dabei ein BaTiO_3 -Pulver mit der mittleren Korngröße von $1,5\text{ }\mu\text{m}$ erhalten. In gleicher Weise sind BaTiO_3 -Pulver, bezeichnet als C2, geeignet, die im Ergebnis einer thermischen Zersetzung von $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entstehen. Diese weisen typischerweise eine mittlere Korngröße von ca. $0,8\text{ }\mu\text{m}$ auf.

Als Shell-Komponente S sind kombinierte Zusätze vorteilhaft, die neben BaCO_3 , SrCO_3 , einem Oxid der seltenen Erden Sn_2O_3 und wahlweise Manganoxid außerdem NiO oder MgO enthalten und mit dem BaTiO_3 im Core-Bereich durch Kalzination bei 980°C (Haltezeit 1 h) chemisch verbunden werden. Anschließend wird das Reaktionsprodukt einem Mahlprozeß unterworfen, wobei eine mittlere Korngröße von $0,7\text{ }\mu\text{m}$ anzustreben ist.

Zur Vervollständigung der Shell-Struktur S im anschließenden Sinterprozeß werden dem Mahlprodukt als weitere Additive BaZrO_3 oder wahlweise SrZrO_3 bzw. $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sowie eine Glasfritte, bestehend aus einem Glas des Systems $\text{MgO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ in feindisperser Form (mittlere Korngröße ca. $1\text{ }\mu\text{m}$) hinzugefügt. Nach intensiver Mischung wird die Keramikmasse entweder zu einem Granulat zwecks Preßformgebung zu scheibchenförmigen Proben verarbeitet, die nach der Sinterung die Messung der dielektrischen Eigenschaften gestatten, oder es wird unter Zusatz von Dispergator und Binder ein Schlicker bereitet, der eine Folienziehung mit anschließendem Aufbau von Vielschichtkondensatoren mit Ni-Innenelektroden ermöglicht.

Auf diesem Wege werden Scheibchenproben und Vielschichtkondensatoren mit Nickel-Innenelektroden in einer Zusammensetzung der allgemeinen Formel:



erhalten. Die Zahlenangaben sind Molenbruchanteile. Die Glasfritte wurde ausschließlich zu 0,5 Masseprozent zugesetzt.

Entbinderung und Sinterung der Scheibchen-Proben erfolgte bei $1350 \pm 50^\circ\text{C}$ an Luft, zur Feststellung der Stabilität der Keramik gegenüber Reduktion probeweise auch unter Stickstoff ($p_{\text{O}_2} \approx 10^{-3}\text{ Pa}$). Zur Kontaktierung wurde Ag-Paste verwendet. Einbrennen erfolgte bei 800°C (1 h).

In Tabelle 1 sind Angaben zu Varianten der Herstellung der X7R-Keramikmasse angegeben. Die Sinteratmosphäre war Luft bei Nr. 2 N_2 . Der Additivzusatz betrug 0,02 Mol und es ist $\text{Ba/Ti}_{\text{insgesamt}}$ angeführt.

Die Beispiele mit den Nummern 1, 2, 12, 13 und 15 laut Tabelle 1 sind keine erfindungsgemäßen Beispiele sondern lediglich Vergleichsbeispiele.

Tabelle 1

| Nr. | Zusammensetzungsparameter | | | | | |
|-----|---------------------------|----------------------|-------|----------|----------------------|-------|
| | x BaCO ₃ | y SEO _{1,5} | MnO | MgO/NiO | Additiv | Ba/Ti |
| 1 | 0,01 | 0,02 Yb | - | 0,005MgO | BaZrO ₃ | 1,030 |
| 2 | 0,01 | 0,02 Yb | - | 0,005MgO | BaZrO ₃ | 1,030 |
| 3 | 0,01 | 0,02 Yb | 0,003 | 0,005MgO | BaZrO ₃ | 1,030 |
| 4 | 0,01 | 0,02 Y | 0,003 | 0,005MgO | BaZrO ₃ | 1,030 |
| 5 | 0,01 | 0,02 Ho | 0,003 | 0,005MgO | BaZrO ₃ | 1,030 |
| 6 | 0,01 | 0,02 Ho | 0,003 | 0,005MgO | BaZrO ₃ | 1,030 |
| 7 | 0,01 | 0,02 Nd | 0,003 | 0,005MgO | BaZrO ₃ | 1,030 |
| 8 | 0,01 | 0,02 Sm | 0,003 | 0,005MgO | BaZrO ₃ | 1,030 |
| 9 | 0,01 | 0,02 Eu | 0,003 | 0,005MgO | BaZrO ₃ | 1,030 |
| 10 | 0,01 | 0,0087 Eu | 0,003 | 0,005MgO | BaZrO ₃ | 1,030 |
| 11 | 0,01 | 0,005 Eu | 0,003 | 0,005MgO | BaZrO ₃ | 1,030 |
| 12 | 0,01 | 0,02 Yb | - | 0,005NiO | BaZrO ₃ | 1,030 |
| 13 | 0,01 | 0,02 Yb | - | 0,005MgO | SrZrO ₃ | 1,010 |
| 14 | 0,04 | 0,02 Yb | 0,003 | 0,005MgO | SrZrO ₃ | 1,040 |
| 15 | 0,01 | 0,02 Yb | - | 0,005MgO | NdTiO _{3,5} | 1,010 |

In Tabelle 2 sind die Meßwerte der dielektrischen Eigenschaften von Scheibchenproben nach der Sinterung bei 1350°C/3 h und Kontaktierung durch Einbrennen von Ag-Elektroden an Luft zusammengestellt. Die Dielektrizitätskonstante ϵ_{eff} und der Verlustfaktor $\tan\delta$ wurden bei 25°C und 1 kHz Meßfrequenz gemessen. Der TKC-Verlauf basiert auf einem ϵ bei 25°C als Bezugsgröße. Probendurchmesser ca. 13 mm, Probendicke ca. 1 mm

Tabelle 2

| Nr. | DK | TKC _{-55°C} | TKC _{a°C} | TKC _{b°C} | TKC _{+125°C} | $\rho_{is} \Omega cm$ | $\tan \delta \cdot 10^{-3}$ |
|-----|------|----------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 1 | 1863 | -7,2 | 1,6 ₊₃₅ | -1,6 ₊₈₅ | 7,6 | 10 ¹² | 8 |
| 2 | 1757 | -7,5 | 1,5 ₊₄₅ | -0,3 ₊₈₅ | 5,1 | 10 ¹² | 8 |
| 3 | 1947 | -6,7 | 0,2 ₊₃₅ | -3,6 ₊₈₅ | 1,1 | 10 ¹² | 6 |
| 4 | 2603 | -10,2 | 0 ₊₂₅ | -9,6 ₊₈₅ | 0,1 | 10 ¹² | 8 |
| 5 | 2140 | -9,0 | 0 ₊₂₅ | -6,9 ₊₈₅ | 4,4 | 10 ¹¹ | 6 |
| 6 | 2507 | -18,9 | 0,43 ₊₃ | -14,3 ₊₁₁₅ | -13,1 | 10 ¹² | 8 |
| 7 | 4100 | - | 0 ₊₂₅ | 11,8 ₊₄₅ | -50,85 | 10 ¹⁰ | 21 |
| 8 | 3406 | - | -48 ₋₄₅ | 187,7 ₊₇₅ | -28,9 | 10 ¹⁰ | 24 |
| 9 | 3026 | - | 0 ₊₂₅ | -29,1 ₊₁₀₅ | -26,7 | 10 ¹¹ | 17 |
| 10 | 2970 | - | 0 ₊₂₅ | -20,2 ₊₉₅ | -13,9 | 10 ¹¹ | 12 |
| 11 | 2568 | -5,0 | 0 ₊₂₅ | -15,0 ₊₉₅ | -7,1 | 10 ¹² | 8 |
| 12 | 2128 | -12,1 | 0,3 ₊₃₅ | -4,6 ₊₉₅ | 0,75 | 10 ¹² | 11 |
| 13 | 1953 | -13,3 | 0,4 ₊₃₅ | -2,6 ₊₈₅ | 5,7 | 10 ¹¹ | 10 |
| 14 | 1565 | -9,8 | 0 ₊₂₅ | -5,5 ₊₈₅ | 6,8 | 10 ¹¹ | 11 |
| 15 | 2780 | -18,3 | 0 ₊₂₅ | -24,5 ₊₁₀₅ | -20,9 | 10 ¹² | 11 |

Reproduzierbarkeit und Stabilität der Keramik bei der Sinterung unter stark vermindertem Sauerstoffpartialdruck werden durch die Proben 1 (Luft) und 2 (N₂) belegt. Man erkennt, daß die Eigenschaftskriterien für eine X7R-Keramik erfüllt sind.

Durch den zusätzlichen Einbau von MnO in die Shell-Zusammensetzung von 1 im Versatz 3 nimmt der Verlustfaktor $\tan \delta$ signifikant ab. Die Temperaturabhängigkeit der Kapazität im Bereich von -55°C bis 125°C ist im Vergleich zu 1 vorteilhaft vermindert. Es wird durch den MnO-Zusatz eine Verbesserung der Sinterdichte erreicht. Bei der Sintertemperatur von 1350°C entstandene Sauerstoffleerstellen werden beim Abkühlen bzw. Tempern in einer Atmosphäre mit definiertem Sauerstoffpartialdruck aufgefüllt, was eine Verbesserung der dielektrischen Eigenschaften der Keramik zur Folge hat.

Ersetzt man bei sonst gleicher Zusammensetzung Yb₂O₃ der Keramikprobe 3 durch Y₂O₃ (4) bzw. Ho₂O₃ (5), so ergeben sich gleichfalls dielektrische Eigenschaften, die den für eine X7R-Kondensatorkeramik festgelegten Kriterien entsprechen. Der Einsatz von BaTiO₃ C2 ($d_{50} \approx 0,8 \mu m$) in 6 zeigt, daß bei Anwendung dieser feindispersen Core-Komponente die Homogenisierung in der Keramik zu weit voranschreitet und damit zu einer Überschreitung des TKC-Toleranzbereiches führt.

Wendet man bei sonst gleicher Zusammensetzung anstelle von Yb₂O₃, Y₂O₃ bzw. Ho₂O₃ die seltenen Erden Nd₂O₃ (7), Sm₂O₃ (8) bzw. Eu₂O₃ (9) an, so ergeben sich zum Teil starke Abweichungen von den für X7R-Kondensatormassen geforderten TKC-Kriterien. Eine schrittweise Verringerung des Gehalts von Eu₂O₃ bei 10 und 11 führt beim Versatz 11 wieder zu einem TKC-Verlauf, der die X7R-Kriterien in der geforderten Toleranz von $\pm 15\%$ erfüllt. Damit wird die Herstellung einer redoxstabilen Keramikmasse mit Eu₂O₃, die die für X7R spezifizierten elektrischen Parameter erfüllt, belegt.

Der Versatz 12 zeigt, daß die Eigenschaftswerte auch den Erfordernissen entsprechen, wenn der zur Gewährleistung der Redoxstabilität notwendige Akzeptorzusatz MgO durch NiO ausgetauscht ist.

Die Proben 13, 14 und 15 belegen, daß das bei den übrigen Proben angewandte Additiv BaZrO₃ auch durch Nd₂Ti₂O₇ bzw. SrZrO₃ ersetzt werden kann, wobei nur im letzteren Fall die TKC-Kriterien erfüllt werden.

Die Erhöhung des Ba/Ti-Verhältnisses von 1,01 auf 1,04 bei 14 ist mit einer starken Verminderung der Sinterfähigkeit verbunden, was zu einer Erniedrigung des R_{IS}-Wertes und einer Erhöhung des Verlustfaktors Anlaß gibt. Bei Versatz 14 wurden daher außer der Zugabe von 0,5 m% Glasfritte additiv 0,4 mol% H₃BO₃ und 0,6 mol% SiO₂ zugegeben und auf diesem Wege Sinterverdichtung erreicht.

Die Eignung der hergestellten Keramikmassen für die Anwendung in Vielschichtkondensatoren mit Ni-Innenelektroden wird anhand einer Auswahl der in Tabellen 1 und 2 aufgeführten Ansätze belegt.

Der für die Ziehung der Keramikfolien benötigte Schlicker wird aus der auf eine bestimmte Dispersität gemahlten Pulvernischung unter Verwendung von Wasser mit Hilfe eines Dispergators hergestellt. Es wird ein Feststoffgehalt von 65 m-% angestrebt und die Viskosität unter Zusatz eines Acrylatbinders auf Werte von 20 bis 30 Ma s eingestellt. Nach

dem Bedrucken der Folien mit einer kommerziell erhältlichen Ni-Paste eines Metallgehalts von 60 m%, Stapeln, Laminieren und Cutten werden die Einzelteile durch stufenweises Erhitzen bis auf 500°C in einer Stickstoff-Atmosphäre dem Prozeß der Einbinderung unterzogen, wobei zunächst ein Restkohlenstoffgehalt von ca. 0,5% in der Keramik verbleibt. Die Eliminierung des Restkohlenstoffes und die anschließende Sinterverdichtung der entbundenen Bauteile gelingt, indem man auf 1300 bis 1360°C in einer Stickstoffatmosphäre unter Zuführung einer CO₂/H₂-Prozeßgas-Mischung erhitzt, die je nach Zusammensetzung den gewünschten Sauerstoffpartialdruck zwischen 10⁻⁵ bis 10⁻⁸ Pa variabel einzustellen gestattet. Zwecks Ausheilung von Defekten infolge beginnender reduktiver Degradation der Keramik während des Sinterns wird in der Abheizphase eine Temperung bei einem Sauerstoffpartialdruck von bis zu 1 Pa vorgenommen. Die Terminierung der auf einem solchen Wege erhaltenen Vielschichtkondensatoren mit Ni-Innenelektroden erfolgt mit Cu-Paste nach einem standardmäßigen Verfahren durch kurzzeitiges Erhitzen bis zu 935°C (Einbrennen), wobei auch hier eine Reduktion der Keramik durch in der Terminierungspaste enthaltene organische Bestandteile vermieden werden muß, was z. B. dadurch gelingt, daß der Stickstoffatmosphäre eine Wasserstoff-Wasserdampfmischung zugeführt wird.

Das in Fig. 1 gezeigte Temperatur-Zeit-Diagramm 1 gibt die Prozeßführung zur Sinterung von Kondensatoren der Massezusammensetzung Probe Nr. 3 in verschiedenen Varianten A bis F wieder.

In der Stufe I wird dem N₂-Strom bereits Wasserdampf und in II noch zusätzlich H₂ zudosiert, um den Restkohlenstoff bei 800°C vollständig zu eliminieren und eine Oxidation der Innenelektroden zu vermeiden. Anschließend wird mit Ausnahme der Variante A bereits während des Aufheizens in Rampe III eine dem angegebenen Sauerstoffpartialdruck entsprechende H₂/CO₂-Prozeßgas Mischung zudosiert. Sinterung erfolgt bei 1300°C bzw. 1360°C im Abschnitt IV beim aufgeführten Sauerstoffpartialdruck. In Stufe V wird schließlich der pO₂-Wert unverändert beibehalten bzw. auf einen bestimmten Wert heraufgesetzt. Der eingestellte Partialdruck ist mit dem in Rampe III angegebenen identisch.

Die thermische Nachbehandlung (Stufe VI) gelangt in der angegebenen Weise zur Anwendung. Um den Einfluß einer oxidativen Nachbehandlung auf das dielektrische Eigenschaftsverhalten zu erfassen, sind parallel dazu auch Kondensatoren ohne thermische Nachbehandlung (ohne Stufe VI) hergestellt worden.

In den Tabellen 3 und 4 sind die elektrischen Parameter von Vielschichtkondensatoren nach Massezusammensetzung Probe Nr. 3 und Bauform 0805/50 V/100 nF aufgeführt, wie sie nach den verschiedenen Varianten der Atmosphärenführung während des Sinterns bei 1360°C erhalten wurden. Die Kondensatoren enthalten 50 bedruckte Schichten. Bedingt durch die manuell ausgeführte Metallisierung weisen die Kapazitätswerte verständlicherweise eine bestimmte Streuung auf. Die gesinterte dielektrische Schichtdicke beträgt 15 µm. Die effektive Dielektrizitätskonstante ϵ_{eff} kann aus der Kapazität mit Hilfe der Formel $C = (n - 1)\epsilon_0\epsilon_{\text{eff}}A/d$ berechnet werden. Die Kapazitätswerte sind bei 1 kHz und zwecks Feststellung des Temperaturkoeffizienten TKC im Temperaturbereich von -55°C bis 125°C gemessen worden. Der Isolationswiderstand wurde bei einer angelegten Spannung von 50 V ermittelt. Bei den dargestellten Eigenschaftswerten wird τ als Produkt aus Kapazität und Isolationswiderstand angegeben.

Tabelle 3

| Prozeßführung | Tempern | C/nF | ϵ_{eff} | $\tan\delta \cdot 10^{-3}$ |
|---------------|---------|----------|-------------------------|----------------------------|
| A | ohne | 121 ± 5 | 2844 | 27 ± 2 |
| | mit | 115 ± 7 | | 26 ± 2 |
| B | ohne | 96 ± 18 | 2180 | 24 ± 1 |
| | mit | 101 ± 15 | | 25 ± 0,5 |
| C | ohne | 104 ± 8 | - | 26 ± 1 |
| | mit | 127 ± 7 | | 26 ± 1 |
| D | ohne | 70 ± 35 | - | 92 ± 13 |
| | mit | 30 ± 23 | | 93 ± 13 |
| E | ohne | 100 ± 18 | - | 24 ± 1 |
| | mit | 119 ± 3 | | 22 ± 1 |

Tabelle 4

| Proz.führung Tempern | τ (sec) | TKC _{-55°C} | TKC _{a°C} | TKC _{b°C} | TKC _{+125°C} |
|-------------------------|-------------------------|----------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| A ohne mit | 1754 | -8,7 | 0,4 ₊₃₅ | -16,9 ₊₁₁₅ | -16,6 |
| | 1495 | -7,9 | 0,6 ₊₃₅ | - | -15,9 |
| B ohne mit | 1248 | - | - | - | - |
| | 1111 | -5,9 | 0,4 ₊₃₅ | -15,0 ₊₁₁₅ | -14,5 |
| C ohne mit | 1231 | -9,5 | 0,3 ₊₃₅ | - | -19,0 |
| | 1054 | -7,7 | 0,6 ₊₃₅ | - | -17,7 |
| D ohne mit | $R_{IS}=10^8 \Omega$ | - | - | - | - |
| | $R_{IS}=10^{10} \Omega$ | - | - | - | - |
| E ohne mit | 1111 | - | - | - | - |
| | 1309 | - | - | - | - |

In Tabelle 5 sind die zugehörigen Zuverlässigkeits-Meßdaten zusammengestellt. Der "Highly Accelerated Life Time"-Test HALT trifft eine Aussage über die Zuverlässigkeit der Kondensatoren und wird ausgeführt, indem man die Bauteile z. B. bei 140 oder 200°C mit einer Spannung zwischen 140 bis 200 V, in der Regel mit der vierfachen Nennspannung, beaufschlägt und die Zeitdauer ermittelt, bis zu der bei 70% (Spalte a: $R_{IS,50\%} > 0,7 R_{IS,Anfang}$) bzw. 50% (Spalte b: $R_{IS,50\%} > 0,5 R_{IS,Anfang}$) der Bauteile einer Charge der Isolationswiderstand auf 0,7 oder 0,5 des Anfangswertes abnimmt bzw. auch einfach feststellt, bis zu welcher Zeit der Isolationswiderstand der Bauteile $> 1 M\Omega$ (Spalte c: $R_{IS,50\%} > 10^6 \Omega$) bestehen bleibt.

Tabelle 5

| Prozeßführung Tempern | a | b | c |
|--------------------------|---------------|---------------|---------------|
| A ohne mit | 100 \pm 30 | 135 \pm 11 | 864 \pm 106 |
| | 46 \pm 11 | 129 \pm 28 | >1200 |
| B ohne Mit | 76 \pm 71 | 304 \pm 109 | >1200 |
| | 177 \pm 199 | 707 \pm 376 | >1200 |
| C ohne mit | 100 \pm 71 | 172 | 350 \pm 162 |
| | 188 \pm 283 | 448 | >1200 |

Man erkennt, daß die X7R-Kriterien bei den nach Sinterregime A hergestellten Kondensatoren nahezu erfüllt werden, und sich die Anwendung der oxidativen Temperstufe VI vorteilhaft auswirkt.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Mitführung des Prozeßgases ab 800°C (Ende der Nachentkohlung) für die Verbesserung der Zuverlässigkeit vorteilhaft ist, weil auf diese Weise eine partielle Nickeloxidation vermieden und die Bildung von Sauerstoffleerstellen in Folge der Auflösung von NiO in BaTiO₃ unterbunden wird. Die experimentellen Befunde zeigen, daß bei 1360°C/2 h, gleicher Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit und mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck eine Zunahme der Dielektrizitätskonstante und des Verlustfaktors erreicht wird. Gleichzeitig nimmt die Abhängigkeit der Kapazität von der Temperatur, der TKC-Wert, zu. Sauerstoffpartialdrücke unterhalb von 10^{-8} Pa (1360°C) sind bei der Herstellung von Kondensatoren der Probe Nr. 3 zu vermeiden.

Aus den Scheibenversuchen der Tabellen 1 und 2 folgend, wurden, basierend auf den Ergebnissen des Ansatzes Nr. 3, weitere Vielschichtkondensatoren der Bauform 0805 hergestellt, deren Zusammensetzung gemäß Probenr. in Tabelle 1 in Klammern angeführt sind.

Deren Herstellungsbedingungen (Prozeßführung P, Sintertemperatur ST in °C und Haltezeit H in h) und elektrische Parameter sind in den Tabellen 6, 7, sowie die Angaben zur Zuverlässigkeit nach HALT-Messungen in Tabelle 8 angegeben.

Die Prozeßführung entspricht hier gleichfalls dem in Fig. 1 dargestellten Temperatur-Zeit-Diagramm. Auf Grund der positiven Befunde bei der Anwendung der thermischen Nachbehandlung in einer Atmosphäre mit erhöhtem Sauerstoff-

DE 199 45 014 C 1

partialdruck wurde die Stufe VI durchgängig angewendet.

Die hier beschriebenen Kondensatoren enthalten je 20 bedruckte Schichten

Tabelle 6

| Nr. (Ansatz) | P | ST/H | C/nF | ϵ_{eff} | $\tan\delta \cdot 10^{-3}$ |
|--------------|---|--------|------------|-------------------------|----------------------------|
| 16(4) | E | 1360/2 | 25 ± 2 | 2300 | 18 ± 1 |
| 17(5) | E | 1360/2 | 26 ± 4 | 2500 | 18 ± 1 |
| 18(5) | F | 1360/2 | 29 ± 3 | 2692 | $16 \pm 0,5$ |
| 19(6) | E | 1360/2 | 41 ± 6 | 3276 | 22 ± 2 |
| 20(6) | F | 1300/2 | 36 ± 3 | 2816 | $16 \pm 0,5$ |
| 21(6) | F | 1360/2 | 39 ± 3 | 3006 | 20 ± 1 |
| 22(6) | E | 1300/2 | 36 ± 2 | 2987 | $16,5 \pm 1$ |
| 23(11) | E | 1360/2 | 31 ± 1 | 3255 | $12 \pm 0,4$ |
| 24(11) | F | 1300/2 | 27 ± 1 | 2787 | $12 \pm 0,4$ |
| 25(11) | F | 1360/2 | 32 ± 1 | 3275 | $16 \pm 0,4$ |
| 26(13) | E | 1360/2 | 27 ± 6 | 2550 | 20 ± 1 |
| 27(14) | E | 1360/2 | 24 ± 6 | 2138 | 16 ± 1 |
| 28(14) | F | 1360/2 | 29 ± 1 | 2266 | 17 ± 2 |

Tabelle 7

| Nr. | τ (sec) | TKC _{-55°C} | TKC _{a°C} | TKC _{b°C} | TKC _{+125°C} |
|-----|-----------------|----------------------|--------------------|-----------------------|-----------------------|
| 16 | 1775 \pm 142 | 0,3 | 1,9 ₋₂₅ | -19 ₊₁₁₅ | -18,3 |
| 17 | 2000 \pm 240 | 1,6 | 3,2 ₋₂₅ | - | -20,7 |
| 18 | 2554 \pm 239 | 1,2 | 0 ₊₂₅ | -10,5 ₊₁₀₅ | -8,8 |
| 19 | 5735 \pm 1515 | 0,9 | 2,6 ₋₂₅ | - | -18,9 |
| 20 | 3954 \pm 720 | 1,9 | 1,7 ₋₂₅ | -13,1 ₊₁₀₅ | -11,7 |
| 21 | 4301 \pm 664 | 0,35 | 0 ₊₂₅ | -17,5 ₊₁₁₅ | -16,8 |
| 22 | 3603 \pm 436 | 2,0 | 0 ₊₂₅ | -13,1 ₊₁₁₅ | -12,1 |
| 23 | 2400 \pm 152 | 1,3 | 0 ₊₂₅ | -17,0 ₊₁₀₅ | -13,6 |
| 24 | 2676 \pm 320 | 3,0 | 0 ₊₂₅ | -13,8 ₊₁₀₅ | 10,2 |
| 25 | 2446 \pm 200 | -0,3 | 1,8 ₋₁₅ | -16,8 ₊₁₀₅ | -13,8 |
| 26 | 1320 \pm 220 | -2,7 | 1,1 ₊₃₅ | -4,6 ₊₉₅ | 0,3 |
| 27 | 2017 \pm 243 | -3,0 | 1,1 ₊₃₅ | -5,2 ₊₉₅ | -1,0 |
| 28 | 2335 \pm 277 | -2,4 | 1,1 ₊₃₅ | -5,3 ₊₉₅ | -0,8 |

Tabelle 8

Angegeben sind Probennr. mit Massezusammensetzung gem. Tabelle 1, Prozeßführung P, Sintertemperatur ST(°C)/Haltezeit H(h), dielektrische Dicke d in µm, HALT-Bedingungen B (°C/V) und HALT-Messungen a, b, c gem. Tabelle 5.

| Nr. | P | ST/H | d | B | a | b | c |
|---------|---|--------|----|---------|--------|--------|-----------------------|
| 29 (3) | E | 1360/2 | 15 | 200/150 | 9±0 | 11±2 | 21±9 |
| 30 (4) | E | 1360/2 | 21 | 140/200 | >1160 | >1160 | >1160 |
| 31 (4) | E | 1360/2 | 21 | 200/210 | 18±0 | 21±1 | ≈700 |
| 32 (5) | E | 1360/2 | 21 | 140/200 | >1160 | >1160 | >1160 |
| 33 (5) | E | 1360/2 | 21 | 200/210 | 45±5 | 110±55 | >2900 |
| 34 (5) | F | 1360/2 | 22 | 200/220 | 13±2 | 34±6 | 2754±1879 |
| 35 (6) | E | 1360/2 | 17 | 200/170 | 40±15 | 128±77 | ≈2250 |
| 36 (6) | E | 1360/2 | 17 | 200/170 | 101±18 | 248±58 | ≈3933 |
| 37 (6) | F | 1360/2 | 17 | 200/170 | 44±11 | 144±22 | ≈3300 |
| 38 (6) | F | 1300/2 | 17 | 200/170 | 26±6 | 112±8 | ≈4390 |
| 39 (11) | E | 1360/2 | 22 | 200/220 | 5±0 | 7±0 | 15±0 |
| 40 (11) | F | 1360/2 | 22 | 200/220 | 4±0 | 7±0 | 53±12 |
| 41 (11) | F | 1300/2 | 22 | 200/170 | 7±1 | 9±4 | 208±127 |
| 42 (13) | E | 1360/2 | 19 | 200/190 | - | - | bereits beim Testlauf |
| 43 (14) | E | 1360/2 | 19 | 200/190 | - | - | |
| 44 (14) | F | 1360/2 | 19 | 200/190 | - | - | |

Man erkennt, daß die X7R-Kriterien in Verbindung mit einem günstigen Wert für die Zuverlässigkeit bei Kondensatoren der Massezusammensetzung 6 erreicht werden. Bei diesem Versuch wurde nach dem Umsatz des feinkörnigen Ba-TiO₃ (C2) mit BaCO₃, SrCO₃, MgCO₃, MnO und Ho₂O₃ bei 980°C (1 h) eine Stufe der Feinmahlung (d₅₀ = 0,7 µm) angewendet und die separat hergestellten und ebenfalls gemahlten Additive BaZrO₃ und Magnesiumborosilikatglas bei der Schlickerbereitung zugemischt.

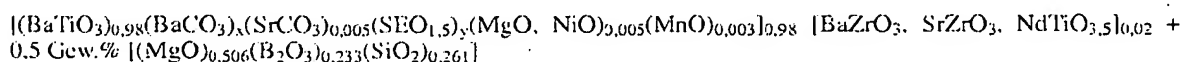
Im Vergleich zu den Vielschichtkondensatoren der Massezusammensetzung 5, die unter den gleichen Bedingungen prozessiert wurden, ist bei Massezusammensetzung 6 die Dielektrizitätskonstante ϵ_{eff} signifikant erhöht, und der τ -Wert liegt weit über dem in der X7R-Charakteristik geforderten Wert von 1000 Sekunden. Im Zuverlässigkeitstest sind 5 und 6 vergleichbar.

Durch die Substitution von Ho₂O₃ (0,02 mol) in den Vielschichtbauteilen 5 und 6 durch Eu₂O₃ (0,005 mol) im Shell-Bereich von Bauteilen gem. Massezusammensetzung 11 werden die elektrischen Parameter der X7R-Kriterien gleichfalls erfüllt. Die Werte für die Zuverlässigkeit der Kondensatoren fallen durchweg wesentlich niedriger aus.

Die Substitution von BaZrO₃ durch SrZrO₃ in den Kondensatoren mit Massezusammensetzung 13 bzw. 14 bewirkt eine besonders geringe Temperaturabhängigkeit der Kapazität im Bereich von -55°C bis +125°C. Die Keramikmassen würden den Anforderungen von X7F-Kondensatoren gleichfalls genügen. Die Zuverlässigkeitswerte im HALT-Test sind allerdings unzureichend.

Patentansprüche

1. Reduktionsstabile X7R-Keramikmasse hoher Dielektrizitätskonstante, insbesondere für Vielschichtkondensatoren mit Nickel-Innenelektroden, aufgebaut nach dem Core-Shell-Konzept auf der Basis von BaTiO₃ als Core-Komponente und verschiedenen Shell-Komponenten, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung entsprechend der allgemeinen Formel



mit SE = Yb, Eu, Y, Ho, Sm, Dy oder Nd und $0 \leq x \leq 0,04$ und $0,005 \leq y \leq 0,02$.

2. Reduktionsstabile Keramikmasse nach Anspruch 1 gekennzeichnet durch den Einsatz von BaTiO₃-Pulver einer erhöhten mittleren Dispersität als Core-Komponente.

3. Reduktionsstabile Keramikmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die X7R-Keramik einen phasenheterogenen Aufbau aufweist, indem sich um das Bariumtitanat im Core- ein Shell-Bereich aufbaut, dessen Zusammensetzung durch die Bindung von SrCO_3 mit MgO und einer Oxidkomponente der seltenen Erden Si_2O_3 mit $\text{SE} = \text{Yb, Lu, Y, Ho, Sm, Dy oder Nd}$ unter Beteiligung von Manganoxid am BaTiO_3 zustande kommt, und der außerdem durch BaZrO_3 sowie durch Zusatz einer Magnesium-Borosilicat-Glasfritte modifiziert ist.
4. Reduktionsstabile Keramikmasse einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der phasenheterogene Aufbau der X7R-Keramikmasse im Shell-Bereich dadurch zustande kommt, daß MgO durch NiO ersetzt ist.
5. Reduktionsstabile Keramikmasse nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der phasenheterogene Aufbau der X7R-Keramikmasse im Shell-Bereich dadurch zustande kommt, daß BaZrO_3 durch SrZrO_3 ersetzt ist.
6. Reduktionsstabile Keramikmasse einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch den Zusatz von 0,5 Gew.-% eines Glaspulvers des Systems $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mit einer Korngröße zwischen 0,8 und 1,2 μm als Sinterhilfsmittel.
7. Verwendung einer reduktionsstabilen Keramikmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6 für X7R-Kondensatoren mit Ni-Innenelektroden.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

